PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-312416

(43) Date of publication of application: 02.12.1997

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

(21)Application number : 08-150272

(71)Applicant: TOYODA GOSEI CO LTD

(22)Date of filing:

21.05.1996

(72)Inventor: ASAMI SHINYA

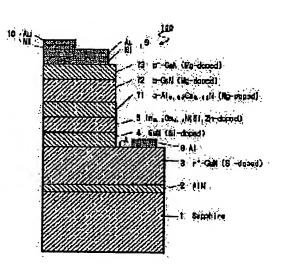
KOIKE MASAYOSHI

(54) FAMILY-3 NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a blue light emitting element which can increase its light emitting intensity and prolong its operational life.

SOLUTION: Sequentially formed on a luminous layer 5 made of In0.20Ga0.80N are an Mg-doped cladding layer 71 of p-Al0.08Ga0.92N having a thickness of about 10nm, a first Mg-doped contact layer 72 of p-GaN having a thickness of about 35nm, and a second Mg-doped contact layer 73 of p+-GaN having a thickness of about 5nm. An overall thickness of the cladding and contact layers 72 and 73 are made 1/30 to 1/2 smaller than an overall thickness of corresponding ones of a prior art. A temperature exposure time of the luminous layer 5, after grown. can be set to 1/30 to 1/2 smaller than that of the prior art light emitting diode, etc., at 1.3 to 20 minutes. As a result, the diffusion of indium of the luminous layer into the cladding layer as well as the evaporation of nitrogen and the diffusion of impurity atoms. of the cladding and contact layers into the luminous layer can be prevented, thus improving the crystallization of the luminous layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3209096

[Date of registration]

13.07.2001

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

四公開特許公報(4)

(11)特許出額公開番号

特開平9-312416

(43)公開日 平成9年(1997)12月2日

(51) Int. C1.

微別配号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

HOIL 33/00

H01L 33/00

C

審査請求 未請求 請求項の数7 FD (全5頁)

(21)出顧番号

特顧平8-150272

(22)出顧日

平成8年(1996)5月21日

(71)出顧人 000241463

费田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1

番地

(72)発明者 浅見 慎也

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1

番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 小池 正好

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1

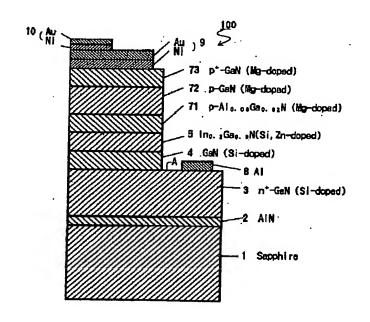
番地 豊田合成株式会社内

(74)代理人 弁理士 藤谷 修

(54) 【発明の名称】 3 族窒化物化合物半導体発光案子

(57) 【要約】

【課題】 育色発光素子の発光強度の増加及び素子寿命の 長期化



【特許請求の範囲】

【請求項1】3族空化物半導体から成る発光層と発光層 の上に形成されるクラッド層とを有する発光素子におい て、

ı

前配発光層を少なくともインジウム (In)を含む 3 族窒化物半導体で構成し、

前配発光層の形成後に形成される3族室化物半導体から成るクラッド層及びその上に形成されるコンタクト層の総合厚さを10~150mm としたことを特徴とする3族室化物半導体発光索子。

【請求項2】 前配クラッド層及び前配コンタクト層はアクセプタ不純物の添加された p 形半導体であることを特徴とする請求項1に配載の3 族窒化物半導体発光素子。 【請求項3】 前配クラッド層は3 元系のAl, : Ga, . , , N(0 ≤ yl≤1)であり、前配コンタクト層はGaN であることを特徴とする請求項1に配載の3 族窒化物半導体発光素

【請求項4】 前配クラッド層及び前記コンタクト層はマグネシウム (Mg) が添加されていることを特徴とする請求項1に配載の3族窒化物半導体発光素子。

【請求項5】前記発光層はアクセプタ不純物とドナー不純物が添加されていることを特徴とする請求項1に記載の3族窒化物半導体発光素子。

【請求項6】 前配アクセプタ不純物は亜鉛 (Zn)であり、 前記ドナー不純物はSiであることを特徴とする請求項5 に記載の3族窒化物半導体発光素子。

【請求項7】前配発光層は単一又は多重の量子井戸構造であることを特徴とする請求項1に配載の3族空化物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は3族窒化物半導体を 用いた半導体案子に関する。特に、案子特性や信頼性に 優れた半導体案子に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、育色や短波長領域の発光素子の材料としてAIGaInN系の化合物半導体を用いたものが知られている。その化合物半導体は直接遷移型であることから発光効率が高いこと、光の3原色の1つである青色及び緑色を発光色とすること等から注目されている。

【0003】AIGAINN 系半導体においても、Mgをドープして電子線を照射したり、熱処理によりp型化できる。この結果、AIGAN のp伝導型のクラッド層と、ZnとSiドープのInGAN の発光層と、GaN の n 層とを用いたダブルヘテロ接合構造を有する発光ダイオード(LED)が提案されている。この発光ダイオードはサファイア基板の上にパッファ層、シリコンを高濃度に添加した n が GaN 層、シリコンを添加した n 形 GaN 層 からなるクラッド層、InGAN から成る発光層、 p形 AIGAN の の 第 2 コンタ

クト層を形成したものである。そして、発光層は温度800℃で厚さ100nm、 p形AIGaN のクラッド層は温度1100℃で厚さ50nm、 p形GaN の第1コンタクト層は温度1100℃で厚さ200nm、 p・形GaN の第2コンタクト層は温度1100℃で厚さ50nmに形成されたものであり、クラッド層及びコンタクト層の総合成長時間は約40分程度である。
【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような構 造の発光ダイオードは、発光強度が未だ小さいという間 題があった。そこで、本発明者らは発光強度の向上につ いて研究を重ねた結果、次のことが新しく分かった。即 ち、inを含む発光層を形成した後、発光層の成長温度よ りも高い沮度で、発光層の上に総合厚さ300mm のp伝導 形層を形成するために、発光層がその成長温度よりも高 い温度で長い時間さらされる。そのため、発光層のInが クラッド層に拡散したり発光層中の窒素が蒸発したりし て、発光層の結晶性が低下し、その結果、発光強度が大 きくならないということが判明した。又、発光層上のク ラッド層、コンタクト層はマグネシウムを添加して p 形 20 半導体とするが、この高温でのクラッド層、コンタクト 層の形成工程において、クラッド層に添加されたマグネ シウムが発光層へと拡散し、発光層の結晶性を低下させ ることも判明した。

【0005】本発明は、上記の知見に基づいて成されたものであり、本発明の目的は、発光層を形成後に、発光層が長時間高温にさらされないないようにすることで、発光層の結晶性を改善し、発光効率を向上させ、案子寿命の長期化と信頼性の向上を図ることである。

[0006]

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、発光 30 層を少なくともインジウム (In)を含む 3 族窒化物半導体 で構成し、発光層の形成後に形成される3族窒化物半導 体から成るクラッド層及びその上に形成されるコンタク ト層の総合厚さを10~150mmとしたことを特徴とする。 【0007】請求項2の発明はクラッド層及びコンタク ト層はアクセプタ不純物の添加されたp形半導体とし、 請求項3の発明はクラッド 圏を3元系のAl,,Ga,.,,N(0 ≦yl≦l)とし、コンタクト層をGaNとしたことを特徴と する。又、請求項4の発明はクラッド層及びコンタクト 40 層にマグネシウム(Mg)を添加してp形化し、請求項5の 発明は発光層にアクセプタ不純物とドナー不純物を添加 し、請求項6の発明はそのアクセプタ不純物を亜鉛(Zn) とし、ドナー不純物をSiとしたことを特徴とする。さら に、額求項7の発明は発光層を単一又は多重の量子井戸 構造としたことを特徴とする。

[00081

【発明の作用及び効果】発光層の上に形成されるクラッド層及びコンタクト層は総合厚さが10nm~150nm と従来の発光ダイオードのそれらの総合厚さに比べて1/30~1/50 2 に薄く形成されている。したがって、発光層の形成後

20

に発光層の成長温度以上の温度にさらされる時間が1.3~20分と、従来の発光ダイオードに比べて1/30~1/2 と短くすることができた。この結果、発光層のインジウムのクラッド層への拡散や、発光層中の窒素の蒸発が抑制であると共にクラッド層及びコンタクト層中の不純物原子の発光層への拡散も防止されるために、発光層の結晶性が改善できために、発光強度及び素子寿命を増加させることができた。

【0009】 さらに、発光層にアクセプタ不純物やドナー不純物を添加した場合には、その不純物が発光層から クラッド層へ熱拡散することも抑制され、発光強度を向 上させることができる。

[0010]

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。なお本発明は下記実施例に限定されるものではない。図1は本願実施例の発光素子100 全体図を示す。発光素子100 は、サファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1上に 0.05μmのAIN パッファ 関2が形成されている。

【0011】そのパッファ層2の上には、順に、膜厚約 4.0 μm、電子濃度2 ×10 '*/cm*のシリコン(Si)ドープ GaN から成る高キャリア濃度 n ^{*} 層 3 、膜厚約 0.5 μm の電子濃度5 ×10''/cm'のシリコン(SI)ドープのGaN か ら成る n 層 4 、膜厚約100 nm, 亜鉛(2n)とシリコン(S i) ドープがそれぞれ、 $5 \times 10^{11}/cm^2$ にドープされた In•. t • Ga •. t • N から成る発光層 5 , 膜厚約10 n m , ホール 濃度 2×10''/cm', マグネシウム (Mg) 濃度 5×10''/c m¹ドープのAle.e.Gae.e.N から成るp伝導型のクラッド 層 7 1 、膜厚約35 n m, ホール濃度 3×10''/cm'のマグ ネシウム (Mg) 濃度 5×10' */cm *ドープのGaN から成る 第1コンタクト層72、膜厚約5 nm, ホール濃度 6× 10''/cm'のマグネシウム (Mg) 濃度 1×10''/cm'ドープ のGaN から成る p ′ の第 2 コンタクト 層 7 3 が形成され ている。そして、第2コンタクト層73の上面全体にNi /Au の 2 重層からなる透明電極 9 が形成されその透明電 極9の隣の部分にNi/Au の2重層からなるポンディング のためのパッド10が形成されている。又、n' 層3上 にはAIから成る電極8が形成されている。

【0012】次に、この構造の半導体案子の製造方法について説明する。上配発光素子100は、有機金属気相成長法(以下MOVPE)による気相成長により製造された。用いられたガスは、アンモニア(NH1)、キャリアガス(H1)、トリメチルガリウム(Ga(CH1)1)(以下「TMG」と配す)、トリメチルアルミニウム(A1(CH1)1)(以下「TMA」と配す)、トリメチルインジウム(In(CH1)1)(以下「TMI」と配す)、シラン(SiH1)、ジエチル亜鉛(Zn(C1H1)1)(以下、「DE2」と配す)とシクロベンタジエニルマグネシウム(Mg(C1H1)1)(以下「CP1Mg」と配す)である。

【0013】まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄した a面を主面とし、単結晶のサファイア基板1をMOVPE 装 置の反応室に被置されたサセプタに装着する。次に、常 圧でHiを流速2 liter/分で約30分間反応室に流しながら 温度1100℃でサファイア基板1をペーキングした。

【0014】次に、湿度を 400℃まで低下させて、H.を20 liter/分、NH. を10 liter/分、TMA を 1.8×10 プモル/分で約90秒間供給してAIN のパッファ層 2 を約0.05 μ m の厚さに形成した。次に、サファイア基板 1 の湿度を1150℃に保持し、H.を20liter/分、NH. を10 liter/分、TMG を 1.7×10 モル/分、H.ガスにより0.86ppm に希釈されたシランを20×10 モル/分で40分導入し、膜厚約4.0 μ m、 電子濃度 1×10 プ(cm 、シリコン濃度 4×10 プ(cm のシリコン(S1)ドープG8N から成る高キャリア濃度 n 層 3 を形成した。

【0015】上配の高キャリア濃度 n 層 3 を形成した後、続いて湿度を1100 $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ に保持し、 H_1 を 20 liter/分、 NH_2 を 10 liter/分、TMG を 1.12 × 10 $^{\circ}$ モル/分、 H_1 ガスにより 0.86 ppm に希釈されたシランを 10 × 10 $^{\circ}$ モル/分で 30 分導入し、膜厚約 0.5 μ m、電子濃度 5 × 10 $^{\circ}$ /cm²、シリコン濃度 1×10 $^{\circ}$ /cm² のシリコン(Si) ドープ GaN から成る n 層 4 を形成した。

【0016】続いて、温度を800℃に保持し、N₁又はH₁を20 liter/分、NH₁を10 liter/分、TMG を0.2 × 10 * モル/分、TMI を1.6 × 10 * モル/分、H₁ガスにより0.86ppa に希釈されたシランを0.15×10 * no1/分で、DE Z を0.2 × 10 * モル/ 分で、30分間供給して厚さ100nmのシリコンと亜鉛が、それぞれ、5×10 * /cm * にドープさたIn... Ga... N から成る発光層5を形成した。

【0017】続いて、温度を1100℃に保持し、N.又はH. を20 liter/分、NH, を10 liter/分、TMG を0.5 × 10 * モル/分、TMA を0.47×10 * モル/分、及び、CP. Mg を2×10 * モル/分で2分間導入し、膜厚約10 n mのマグネシウム(Mg)ドープのAl... Ga...N から成るクラッド層71を形成した。クラッド層71のマグネシウム濃度は5×10 * / cm * である。この状態では、クラッド層71は、まだ、抵抗率10 * Ω cm以上の絶縁体である。

【0018】次に、温度を1100℃に保持し、N₁又はH₁を20 liter/分、NH₁を10 liter/分、TMGを0.5×10 でルノ分、及び、CP₁Mgを2×10 でモルノ分で4分間導入し、膜厚約35 n mのマグネシウム(Mg)ドープのGaNから成る第1コンタクト層7.2を形成した。第1コンタクト層7.2のマグネシウム濃度は5×10 である。この状態では、第1コンタクト層7.2は、まだ、抵抗率10 口Ca以上の絶縁体である。

【0019】次に、温度を1100℃に保持し、N.又はH.を20 liter/分、NH. を10 liter/分、TMG を0.5 ×10 ゲモル/分、及び、CP.Mg を 4×10 ゲモル/分で1分間導入し、膜厚約5 nmのマグネシウム(Mg)ドーブのGaN から成るp'の第2コンタクト 2 3 を形成した。第2コ

ンタクト P 7 3 のマグネシウム 漫度は 1×10''/cm'である。この状態では、第 2 コンタクト P 7 3 は、まだ、抵抗率10' Ω cm以上の絶縁体である。

【0020】次に、健子線照射装置を用いて、第2コン タクト層73,第1コンタクト層72及びクラッド層7 1に一様に電子線を照射した。電子線の照射条件は、加 速電圧約10KV、資料電流1μA、ビームの移動速度0.2m m/sec 、ピーム径60μmφ、真空度5.0×10 'Torrであ る。この電子線の照射により、第2コンタクト層73、 第1コンタクト層72及びクラッド層71は、それぞ れ、ホール濃度 6×10''/cm',3×10''/cm',2×10''/c ni、抵抗率 2 Ω cm, I Ω cm, 0.7 Ω cm の p 伝導型半導体と なった。このようにして多層構造のウエハが得られた。 【0021】次に、図2に示すように、第2コンタクト 層 7 3 の上に、スパッタリングにより Si 0: 層 1 1 を 2000 Aの厚さに形成し、そのSi0:層11上にフォトレジスト 12を強布した。そして、フォトリソグラフにより、図 2 に示すように、第 2 コンタクト層 7 3 上において、高 キャリア濃度 n ' 層 3 に対する電極形成部位 A のフォ トレジスト12を除去した。次に、図3に示すように、 フォトレジスト12によって扱われていないSiO. 層11 をフッ化水素酸系エッチング液で除去した。

【0022】次に、フォトレジスト12及びSi0: 2011 によって優われていない部位の第2コンタクト層73、 第1コンタクト層72、クラッド層71、発光層5、 n 層4を、真空度0.04Torr、高周波電力0.44 W/cm 、 BCI: ガスを10 ml/分の割合で供給しドライエッチングした 後、Arでドライエッチングした。この工程で、図4に示すように、高キャリア濃度 n ・層3に対する電極取出し のための孔Aが形成された。その後、フォトレジスト1 2及びSi0: 2個11を除去した。

【0023】次に、一様にNi/Auの2層を蒸着し、フォトレジストの強布、フォトリソグラフィー工程、エッチング工程を経て、第2コンタクト層73の上に透明で極9を形成した。そして、その透明電極9の一部にNi/Auの2層を蒸着してパッド10を形成した。一方、n'層3に対しては、アルミニウムを蒸着して電極8を形成となるでは、アルミニウムを蒸着して電極8を形成となるでは、アルミニウムを蒸着して電極8を形成といるでは、上記のごとく処理されたウェハは下を得した。その後、上記のごとく処理されたウェーク波条では駆動電流20mAで発光ピーク波長430nm、発光強度2000mCdであった。従来構造のLEDに比べて発光強度は2倍になった。

【0024】上記実施例において、コンタクト層は2層構造としたが1層構造でも良い。又、上記実施例において、クラッド層71、第1コンタクト層72、第2コンタクト層73の総合厚さは、50nmとし、これらの成長限を1100℃とし、総合成長時間を7分としたが、総合厚さは10nm~150 nmの範囲とすることが可能である。この場合には、こられの層の総合成長時間は1~20分である。10nmよりも薄いとクラッド層71のキャリアの

閉じ込め効果が低下すると共に第1コンタクト層72、第2コンタクト層73が薄くなり、オーミック性が悪化し、接触抵抗が増大するので望ましくない。又、150 nmよりも厚いと、成長に時間がかかり、発光層5がその成長温度以上の温度にさらされる時間が長くなり、結晶性の改善効果が低下するので望ましくない。

【0025】又、クラッド層71の厚さは2nm~70nm、第1コンタクト層72の厚さは2nm~100nm、第2コンタクト層72の厚さは2nm~50nmが望ましい。クラッド層71の厚さは2nm~50nmが望ましい。クラッドの 73の厚さは2nm~50nmが望ましい。クラッドの 71の厚さが2nmよりも薄いと、キャリアの閉じく、 中で望ましてめ発光が減少するので発光が増大るので望ましてない。第2コンタクト層73が2nmよりもので望ましてない。第2コンタクト層73が2nmよりもので望ましてない。文、各層が上記の上限厚さをはえるので望ましくない。又、各層が上に囁される時間がその成長温度以上に囁される時間がその成長温度以上に囁される時間がその成長温度以上に囁される時間がその成長温度以上に囁される時間が発光層の結晶性の改善効果が低下するので望ましくない。

20 【0026】又、クラッド層71のホール濃度は1×10 ''〜 1×10'' / ca' が望ましい。ホール濃度が 1×10'' / ca' 以上となると、不鈍物濃度が高くなり結晶性が低下し発光効率が低下するので望ましくなく、 1×10'' / ca' 以下となると、直列抵抗が高くなり過ぎるので望ましくない。

【0027】第1コンタクト層72は、マグネシウム(Mg)が1×10''〜5×10''/cm'の範囲で第2コンタクト層73のマグネシウム(Mg)濃度より低濃度に添加されり伝導型を示す層とすることで、その層のホール濃度を3×10''〜8×10''/cm'と最大値を含む領域とすることができる。これにより、発光効率を低下させることがない。

【0028】第2コンタクト層73は、マグネシウム(Mg) 濃度を1×10''~1×10''/cm' とする場合が望ましい。マグネシウム(Mg)が1×10''~1×10''/cm'に添加されたり伝導型を示す層は、金属電極に対してオーミック性を向上させることができるが、ホール濃度が1×10''~8×10''/cm' とやや低下する。(駆動電圧5V以下にできる範囲を含む、オーミック性の改善からMg濃度が上配の範囲が良い。)

【0029】発光層 5 は、低温成長が要求されるインジウムが少なくとも含まれている 2 元、3 元、4 元の3 族空化物半導体であれば構成元素の組成比は任意のものが使用できる。又、クラッド層 7 1、第1コンタクト層 7 2、第2コンタクト層 7 3 に関しては、発光層 5 よりもパンドギャップの広い半導体が要求される。こられの層も2 元、3 元、4 元の3 族空化物半導体を用いることができる。発光層 5 よりもパンドギャップを広くするためには、そられの層は、発光層に比べてインジウムの組成比が少なくなり、アルミニウムの組成比が多くなる。こ

のため、クラッド層71、第1コンタクト層72、第2 コンタクト層73の成長温度は発光層の成長温度よりも 高くなる.

【0030】又、発光層5のシリコン濃度及び亜鉛濃度 は、それぞれ、1 ×10''~1 ×10''/cm'が望ましい。1 ×10 ''/cm' 以下であると、発光中心不足により発光 効率が低下し、1×10"/cm"以上となると、結晶性 が悪くなり、又、オージェ効果が発生するので望ましく ない。 さらに好ましくは! ×10' *~! ×10' */cm * の範 囲が良い。又、シリコン(Si)の濃度は、亜鉛(2n)に比べ 10 の構成を示した構成図。 て、10倍~1/10が好ましく、さらに好ましくは 1 ~1/ 10の間程度か、少ないほうがより望ましい。

【0031】又、上記の実施例では、発光層5にシリコ ンと亜鉛とを添加しているが、発光層 5 を不純物無添加 としても良い。さらに、上配の実施例では、発光層 5 は 単層で構成したが、一般式Al.,Ga,,In.-,,,N(0≤xl≤ I. 0 ≦yl≦l.0 ≦xl+yl <1)の井戸層と一般式Al.:Ga パリア暦とから成る単一又は多重量子井戸構造に構成し ても良い。その場合に、井戸層又はパリア層にドナー不 20 2 … パッファ層 純物とアクセプタ不純物を同時に添加しても良いし、井 戸層にドナー不純物又はアクセプタ不純物を添加し、パ リア層に、逆に、アクセプタ不純物又はドナー不純物を 添加しても良い。さらに、井戸層もパリア層も不純物無 添加であっても良い。又、本発明は発光ダイオードの 他、レーザダイオードにも用いることができる。

【0032】アクセプタ不純物は、2族元素のベリリウ ム (Be)、マグネシウム (Mg)、亜鉛 (Zn)、カドミウム (C d)、水銀(Hg)を用いても良い。2族元素をアクセプタ不 純物とした場合には、ドナー不純物として、4族元素で 30

ある炭素(C) 、シリコン(Si)、ゲルマニウユ(Ge)、蝎(S n)、鉛(Pb)を用いることができる。又、4族元素をアク セプタ不純物とした場合には、ドナー不純物として、 6 族元素のイオウ(S) 、セレン(Se)、テルル(Te)を用いる こともできる。p型化は、電子線照射の他、熱アニーリ ング、N.プラズマガス中での熱処理、レーザ照射により 行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の具体的な実施例に係る発光ダイオード

【図2】 同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した

【図3】 同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した 断面図。

【図4】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した。 断面図.

【符号の説明】

100 … 半導体素子

1 … サファイア基板

3 … 高キャリア濃度 n ^{*} 層

4 ··· n 🖼

5 … 発光層

· 71…クラッド暦

72…第1コンタクト層

7 3 … 第 2 コンタクト層

8 … 飲極

9 … 透明電極

10…パッド

[図1] [🖾 2] [图3] [図4] 73 p*-GaN (Mg-doped) 72 . p-GeN (Mp-doped) 71 p-Aia saGas, saN (Mg-doped) 5 Ina. (Gas. »N(Si, Zn-doped) 4 .Gall (Si-doped) 3 n*-GaN (Si-doped) 1 Sapphire